

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

② Numéro de publication:

0 367 696
A1

①

③

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

④ Numéro de dépôt: 89420424.7

⑤ Int. Cl.⁵ C08G 77/38 , C08K 5/54 ,
C08L 83/04

⑥ Date de dépôt: 03.11.89

⑦ Priorité: 04.11.88 FR 8815312

⑧ Date de publication de la demande:
09.05.90 Bulletin 90/19

⑨ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑩ Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

⑪ Inventeur: Cocco, Roger
Rue de la Croix-Rouge Solaize
F-69360 Saint-Symphorien-D'Ozon(FR)
Inventeur: Letoffe, Michel
5, avenue de Limburg
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon(FR)
Inventeur: Nielsen, Georges
Impasse des Muguets Montagny
F-69700 Givors(FR)

⑫ Mandataire: Vogt, Bernard et al
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie Centre de Recherches des Carrières
B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex(FR)

⑬ Procédé de préparation de diorganopolysiloxanes à groupement terminaux alcoxy.

⑭ L'invention concerne un procédé de fonctionnalisation d'huile α ω dihydroxypolydiméthylsiloxane par réaction avec un polyalcoxysilane en présence d'une quantité catalytiquement efficace de lithine.

Utilisation des huiles fonctionnalisées obtenues pour la préparation des compositions monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité, et se transformant en élastomère sous l'action de l'humidité.

EP 0 367 696 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE DIORGANOPOLYSILOXANES A GROUPEMENTS TERMINAUX ALCOXY

La présente invention concerne un procédé de préparation de diorganopolysiloxanes à groupements terminaux alcoxy, dénommés ci-dessous PF (polymères fonctionnalisés) et l'utilisation, d'au moins certains d'entre eux, notamment comme l'un des constituants essentiels de compositions élastomères organopolysiloxanes mono composantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant à l'humidité atmosphérique à température ambiante, dénommées par la suite compositions pour élastomères vulcanisables à froid (EVF).

Il est connu de préparer ces PF en faisant réagir un di, un tri ou un tétra alcoxysilane sur une huile diorganopolysiloxane comprenant un groupement hydroxy lié à l'atome de silicium à chaque extrémité de sa chaîne, mais il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. De nombreux brevets ont été déposés revendiquant l'utilisation de catalyseurs spécifiques pour cette réaction de fonctionnalisation.

Le brevet US 3 542 901 propose comme catalyseur une amine. Ce catalyseur est efficace mais la réaction est assez lente (par exemple 15 à 30 mn à 60° C pour les alcoxysilanes assez réactifs tels que Si-(OCH₃)₄ ou Vi Si (OCH₃)₃). Avec des alcoxysilanes peu réactifs, on doit avoir recours à des temps beaucoup plus longs ou bien n'obtenir que des réactions incomplètes. Or, il est connu que la présence de silanols résiduels est généralement néfaste pour la stabilité (voir US 4 489 191-A ainsi que les demandes de brevets français n° 2 597 876 et 2 597 877). De plus, il est difficile d'éliminer complètement l'amine qui peut avoir un effet néfaste sur la stabilité au stockage de la composition : elle peut provoquer également l'apparition de colorations jaunâtres soit au cours de la conservation du mastic soit sur le produit réticulé.

C'est pourquoi de nombreux autres systèmes catalytiques ont été proposés. On peut citer :

- acétate de potassium : US 3.504.051
- oxydes minéraux divers : FR 1 495 011
- dérivés organiques du titane : US-A-4 111 890
- titanate plus amine : US 3.647.846
- chélate d'alcoxy aluminium : GB-A-2 144 758
- hydroxylamine N-N' disubstituée : FR-A-2 508 467
- acide carboxylique plus amine : FR 2 604 713
- carbamates : EP 0 210 402
- composés organiques ayant une fonction oxime : FR 2 597 875.

Certains de ces catalyseurs sont un peu plus actifs que les amines mais il est néanmoins nécessaire de chauffer à 60-70° C pour obtenir des temps de fonctionnalisation de 5 à 10 minutes. En outre, ces catalyseurs, ou leurs résidus, peuvent avoir une influence néfaste sur la stabilité au stockage notamment en présence des catalyseurs de prise ainsi que sur les propriétés des réticulat car il est difficile ou impossible de les éliminer totalement après réaction.

Un autre procédé pour faire des huiles fonctionnalisées (PF) consiste à utiliser des silanes mixtes présentant en plus des groupements alcoxy, un groupe hydrolysable tel qu'un groupe amido, amino, carbamate, oxime, etc..., éventuellement en présence d'un catalyseur de fonctionnalisation connu et d'un polyalcoxysilane.

Des procédés de ce type sont décrits notamment dans les brevets US-A-3 697 568, US-A-3 896 079 et EP-A-69 256.

Ces procédés sont efficaces mais nécessitent l'utilisation de silanes mixtes coûteux. Par ailleurs les produits organiques issus des groupes hydrolysables après réaction peuvent avoir un effet néfaste sur la composition EVF (voir à ce sujet les pages 4 et 5 du brevet français FR-A-2 543 562).

La présente invention a pour but de proposer un catalyseur de fonctionnalisation très efficace pour l'obtention de diorganopolysiloxanes linéaires comprenant au moins un groupement alcoxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de leur chaîne (polymères appelés PF ci-après ou huiles fonctionnalisées).

Un autre but de la présente invention est un catalyseur de fonctionnalisation qui permet l'obtention de PF en opérant à la température ambiante, notamment en utilisant du CH₃ Si (OCH₃)₃, du CH₂ = CH - Si (OCH₃)₃ ou du Me Vi Si (OCH₃)₂ comme agent de fonctionnalisation (Me représentant le groupement méthyle - CH₃ et Vi représentant le groupement vinyle - CH = CH₂).

Un autre but de la présente invention est un catalyseur de fonctionnalisation qui permet d'obtenir des PF, à température ambiante, en un temps inférieur à 15 minutes, avantageusement inférieur à 10 minutes, de préférence égal ou inférieur à 5 minutes, notamment en utilisant comme agent de réticulation un de ceux mentionnés ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est l'utilisation d'un catalyseur bon marché, disponible dans le commerce (de la chimie) et pouvant être utilisé, même en grande quantité, pendant la réaction de

fonctionnalisation.

Un autre but de la présente invention est un catalyseur de fonctionnalisation pouvant être aisément neutralisé à la fin de la réaction de fonctionnalisation, notamment par un silylphosphate.

Un autre but de la présente invention est un catalyseur de fonctionnalisation qui en fin de réaction de fonctionnalisation peut être neutralisé sans avoir à se presser pour effectuer cette neutralisation, c'est-à-dire que l'on peut commencer la neutralisation par exemple une heure après que la réaction de fonctionnalisation a été terminée.

Un autre but de la présente invention est un catalyseur de fonctionnalisation qui, après sa neutralisation et éventuellement la dévolatilisation de la masse réactionnelle en fin de réaction de fonctionnalisation, permet la préparation, avec le PF obtenu (contenant le produit de réaction de neutralisation du catalyseur), de compositions pour élastomères vulcanisables à froid (EVF) stables au stockage en absence d'humidité et réticulant à l'humidité atmosphérique à température ambiante.

De telles compositions présentent l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de composés (Scavengers) destinés à éliminer les dernières traces de silanols, tels que ceux décrits dans les brevets n° EP 69 256, EP 104 179 et FR 2 543 562.

Il a donc été trouvé et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention un procédé pour la préparation de diorganopolysiloxane linéaire comprenant au moins un groupement alcoxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de sa chaîne, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins un diorganopolysiloxane linéaire comprenant un groupement hydroxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de sa chaîne avec au moins un polyalcoxysilane de formule :

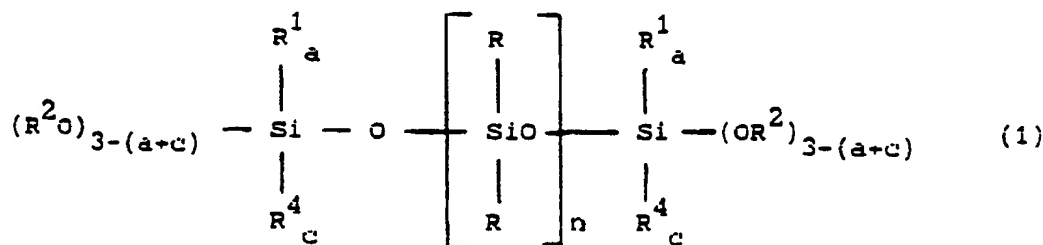


en présence d'une quantité catalytiquement efficace de lithine,

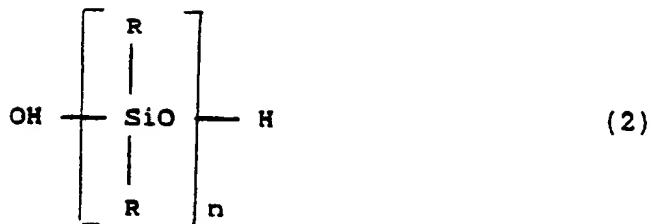
- où a est 0 ou 1, ou 2,
- où c est 0 ou 1, ou 2,
- où a + c = 0 ou 1 ou 2,
- où R¹ représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique, pouvant comporter une fonction époxy, amine primaire, secondaire, tertiaire, mercapto.
- où R² représente un radical organique aliphatique ayant de 1 à 8 atomes de carbone choisi notamment entre les radicaux alkyle, les radicaux alkyléther, les radicaux alkylester, les radicaux alkylcétone, les radicaux alkylcyano et les radicaux aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone, étant entendu que les groupements alcoxy du silane de formule (3) peuvent avoir chacun une signification différente pour R² ou la même signification,
- où R⁴ représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃ substitué ou non, aliphatique, cyclanique ou aromatique, R⁴ pouvant être identique à R¹.

Un autre but de la présente invention est l'utilisation de diorganopolysiloxanes linéaires, notamment ceux comprenant au moins deux groupements alcoxy à chaque extrémité de chaîne obtenus selon le procédé de la présente invention pour la préparation de compositions polysiloxane monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomère en présence d'humidité.

Plus précisément les diorganosiloxanes comprenant au moins un groupement alcoxy à chaque extrémité de leur chaîne ont pour formule :



et le diorganopolysiloxane comprenant un groupement hydroxy à chaque extrémité de sa chaîne a pour formule :



- 10 - où R^1 , R^2 et R^4 ont la même signification que celle donnée ci-avant pour le silane de formule (3),
 - où les radicaux R, identiques ou différents représentent des radicaux monovalents hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitués par des atomes d'halogènes ou des groupes cyano. De préférence les radicaux R sont choisis parmi les radicaux méthyle, phényle, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle.
 15 - où a est 0, ou 1, ou 2,
 - où c = 0, ou 1, ou 2,
 - où a + c = 0, ou 1, ou 2,
 - où n a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (1) et (2) une viscosité de 25 à 1 000 000 mPa.s à 25° C. étant entendu que le polysiloxane de formule (1) peut avoir une formule moyenne dans laquelle la valeur de n est plus forte ou plus faible que la valeur de n du diorganopolysiloxane (2) réagissant sur le silane de formule (3).

Les radicaux R mentionnés ci-avant comprennent :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle.
 25 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle.
 - les radicaux alcényles ayant de 2 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle.
 30 - les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 10 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle.
 - les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux β -cyanoéthyle et -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs $R_2\text{SiO}$ présents dans l'alpha, oméga dihydroxydiorganopolysiloxane de formule (2) on peut citer :

- 35 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}$
 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$,
 40 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$
 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$
 $\text{NC-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}$
 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$

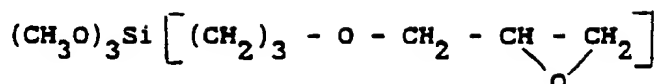
Il doit être compris que dans le procédé selon la présente invention, on peut utiliser comme polymère de formule (2) un mélange constitué de polymères alpha, oméga-di(hydroxy)- diorganopolysiloxanes qui diffèrent entre eux par le poids moléculaire et/ou la nature des groupements liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que le polymère de formule (2) peut éventuellement comprendre des motifs monoorganosiloxy $\text{RSiO}_{1.5}$ et/ou des motifs SiO_2 , dans la proportion d'au plus 2 % par rapport au nombre de motifs diorganosiloxy R_2SiO

50 Ces polymères alpha, oméga-di(hydroxy)diorganopolysiloxanes sont commercialisés ; en outre, ils peuvent être aisément fabriqués selon des techniques maintenant bien connues.

Parmi les polyalcoxysilanes de formule $(R^4)_c(R^1)_a\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-(a+c)}$ pouvant être utilisés dans le procédé selon la présente invention on peut notamment citer ceux ci-après :

- 55 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_3$

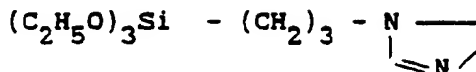
- $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH} = \text{CH}_2$
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH} = \text{CH}_2$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{-CH} = \text{CH}_2$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} [\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{C} = \text{CH}_2]$
5 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$
 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3)_4$
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3)_3$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
10 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3)_3$



15

- $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} [(\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2\text{Cl}]$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} [(\text{CH}_2)_3 - \text{OOC} - (\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2]$

20



- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$
25 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si}(\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$
30 $(\text{CH}_3) (\text{CH}_2 = \text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

Les polyalcoxysilanes les plus couramment utilisés sont :

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2 = \text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

- En ce qui concerne la lithine (ou hydroxyde de lithium) mise en oeuvre en tant que catalyseur, elle se trouve largement dans le commerce. Sa formule est LiOH ou $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. De préférence elle est utilisée en solution dans un alcool, tel que par exemple du méthanol ou de l'éthanol.

- Dans le procédé selon la présente invention, pour une mole de groupement silanol (= SiOH) du polydiorganosiloxane de formule (2) comprenant un groupement hydroxy lié à un atome de silicium à chaque extrémités de chaîne, on utilise généralement de 1 à 60 moles de polyalcoxysilane de formule (3), l'excès de cet alcoxysilane (3) étant d'autant plus important que le poids moléculaire du polydiorganopolysiloxane de formule (2) est plus grand.

- Par quantité catalytiquement efficace de lithine on entend une quantité telle que la vitesse de réaction est notablement améliorée et que la température de la réaction est la plus proche possible de la température ambiante, notamment en utilisant du $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, du $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ou du $\text{Me} \text{ViSi}(\text{OCH}_3)_3$ comme agent de fonctionnalisation. Généralement on utilise de 0,001 à 0,5 mole de lithine par rapport à 1 mole de groupement silanol = SiOH du polydiorganosiloxane de formule (2), étant entendu que pour avoir 1 mole de = SiOH il faut 0,5 mole du polydiorganosiloxane de formule (2).

- Le procédé selon la présente invention est mis en oeuvre à l'abri de l'humidité, par exemple dans un réacteur fermé muni d'une agitation dans lequel on a fait le vide, puis remplace l'air chassé par un gaz anhydre, par exemple par de l'azote.

- On charge les réactifs et le catalyseur dans le réacteur et lorsque la réaction de fonctionnalisation est terminée on procède à la neutralisation du catalyseur et éventuellement à la dévolatilisation de la masse réactionnelle obtenue pour en éliminer l'alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation et l'excès de l'agent de fonctionnalisation (c'est-à-dire le silane de formule 3).

- Pour neutraliser le catalyseur de fonctionnalisation (la lithine) de nombreux produits peuvent être utilisés, par exemple du trichloroéthylphosphate ou du diméthylvinylsilylacétate. On préfère cependant utiliser un silylphosphate, tel que par exemple ceux décrits dans le brevet français 2 410 004.

La dévolatilisation est effectuée par exemple sous une pression absolue comprise entre 133 et 13332

pascals.

La demande de brevet selon la présente invention concerne de plus l'utilisation des diorganopolysiloxanes, notamment ceux comprenant au moins deux groupements alcoxy à chaque extrémité de chaîne, obtenus selon le procédé de la présente invention, pour la préparation de compositions polysiloxanes monocomposantes stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomère en présence d'humidité.

Ces compositions sont obtenues en ajoutant (en poids) à 100 parties du polymère fonctionnalisée de formule (1) obtenu selon le procédé de la présente invention (contenant le produit de neutralisation de la lithine) :

- 0 à 250 parties de charges minérales,
- 0 à 20 parties, de préférence 0 à 10 parties d'au moins un additif choisi parmi des aminoorganosilanes, aminoorganopolysiloxanes et guanidinoorganosilanes portant par molécule à la fois :
 - . (i) au moins un groupe organique en C_3-C_{15} lié par une liaison SiC à l'atome de silicium et substitué par au moins un radical amino ou un radical guanidino.
 - . (2i) et au moins un radical alcoxy en C_1-C_5 ou un radical alcoxyalkylène-oxy en C_3-C_6 .
- une quantité efficace d'un catalyseur de condensation.

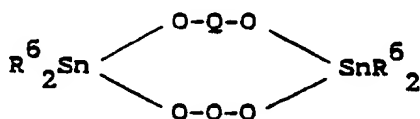
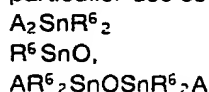
Par quantité efficace de catalyseur de condensation, on entend par exemple de 0,001 à 1 partie en poids d'au moins un composé d'un métal choisi généralement parmi l'étain, le titane et le zirconium et leurs mélanges.

Comme catalyseur de condensation on peut utiliser les monocarboxylates et les dicarboxylates d'étain tels que l'éthyl-2 hexanoate d'étain, le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain (voir le livre de NOLL "Chemistry and technology of silicone", page 337. Academic Press, 1968 - 2ème édition).

Les chélates d'étain de valence IV hexacoordinés tels que ceux décrits dans la demande de brevet européen EP-A-147 323 et le brevet US-A 4 517 337 cités comme référence sont particulièrement appropriés.

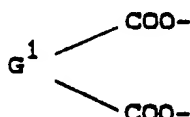
Sont également préférés, les catalyseurs de condensation qui sont un mélange d'un bis(β -dicétonate) de diorganoétain avec un dérivé organique de l'étain également de valence IV, mais exempt de fonction β -dicétonato, et possédant au moins un atome d'étain, chaque atome d'étain portant deux radicaux organiques liés par une liaison Sn-C, les deux autres valences étant satisfaites au moyen de radicaux choisis parmi les radicaux organiques ou inorganiques liés par une liaison SnO, SnS, par des atomes d'halogènes, par des groupes hydroxy et par des atomes d'oxygène.

Ces dérivés organiques de l'étain de valence IV exempts de fonction β -dicétonato peuvent être en particulier des sels d'étain répondant aux formules :

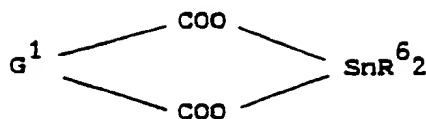


dans lesquelles :

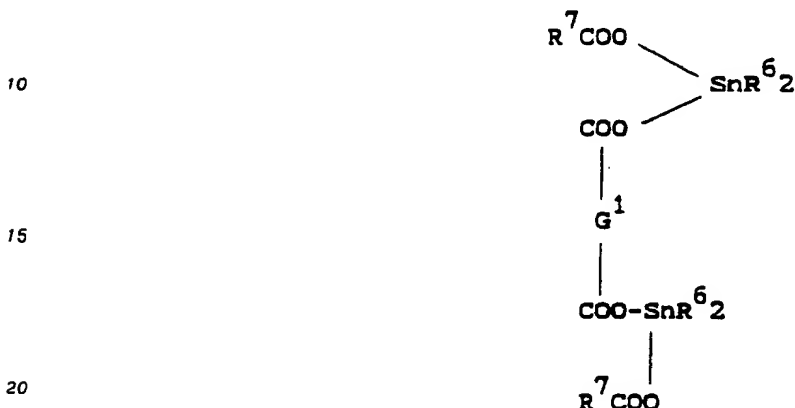
- R^6 représente un radical hydrocarboné, halogéné ou non, en C_1-C_{20} ,
- A représente un radical organique ou inorganique, lié à l'atome d'étain par une liaison Sn-O ou Sn-S, un atome d'halogène,
- Q représente un radical alkylène en C_2-C_{10} , A peut être choisi dans le groupe consistant :
 - . (i) des radicaux mono-carboxylates de formule R^7COO , R^7 étant un radical hydrocarboné, halogéné ou non, en C_1-C_{20} ,
 - . (2i) des radicaux dicarboxylates de formule



liés à un même atome d'étain ou à deux atomes d'étain conduisant aux deux formules :



5



10

15

20

dans lesquelles G^1 représente un radical hydrocarboné divalent en C_{1-5} et R^7 a la signification donnée sous (i).

25 . (3i) des radicaux dicarboxylates de formule $R^7\text{OCOG}^1\text{COO}$ dans laquelle R^7 et G^1 ont la signification donnée respectivement sous (i) et (2i).

Les sels d'étain ci-dessous sont bien connus et sont décrits en particulier dans l'ouvrage de NOLL précité, les brevets US-A-3 186 963, 3 862 919, le brevet belge 842 305 et le brevet britannique GB-A-1 289 900 cités comme référence.

30 Les charges minérales sont utilisées à raison de 0 à 250 parties, de préférence de 5 à 200 parties pour 100 parties de PF de formule (1).

Ces charges peuvent se présenter sous la forme de produits très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 micromètre. Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 m²/g.

35 Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micromètre. Comme exemples de telles charges, on peut citer le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, le sulfate de baryum, les microbilles de verre ; leur surface spécifique est généralement inférieure à 30 m²/g.

40 Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsiloxanes (brevet français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505 ; brevet anglais GB-A-1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leurs poids de composés organosiliciques.

45 Les charges peuvent être constituées d'un mélange de plusieurs types de charges de granulométrie différente ; ainsi par exemple, elles peuvent être constituées de 30 à 70 % de silices finement divisées de surface spécifique BET supérieure à 40 m²/g et de 70 à 30 % de silices plus grossièrement divisées de surface spécifique inférieure à 30 m²/g.

50 Les compositions selon l'invention peuvent éventuellement contenir en outre pour améliorer notamment l'adhérence des EVF de 0 à 20 parties, de préférence de 1 à 15 parties d'au moins un additif choisi parmi des aminoorganosilanes, aminoorganopolsiloxanes et guanidinoorganosilanes portant par molécule à la fois :

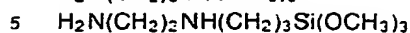
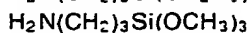
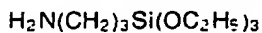
55 . (i) au moins un groupe organique en C_{3-5} lié par une liaison SiC à l'atome de silicium et substitué par au moins un radical amino ou un radical guanidino.

. (2i) et au moins un radical alcoxy en C_{1-5} ou un radical alcoxyalkylène en C_{3-6} .

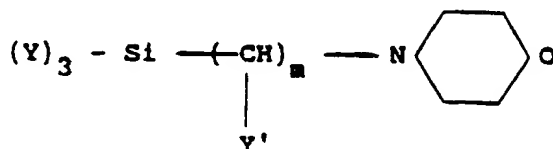
Ces additifs et leurs modes d'utilisation sont en particulier décrits dans les brevets US-A-2 754 311.

US-A-2 832 754, US-A-2 930 809, US-A-2 971 864, US-A-3 341 563, US-A-3 686 375, US-A-4 180 642.

Parmi ces additifs on peut en particulier citer les silanes de formule :

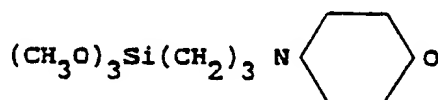


Des promoteurs d'adhérence particulièrement appropriés sont les silanes de formule :

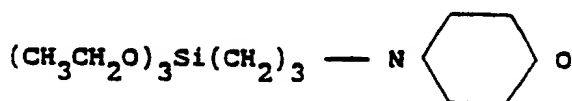


15 Dans laquelle Y est n radical alkyle ou alcoxy ayant inclusivement de 1 à 4 atomes de carbone, au moins deux des radicaux Y étant des radicaux alcoxy, Y' identiques ou différents sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et un radical alkyle ayant inclusivement de 1 à 3 atomes de carbone et m est un nombre entier compris entre 3 et 10 inclusivement.

20 Comme silane on peut citer :



gamma-morpholinopropyltriméthoxysilane

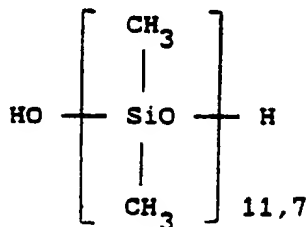


gamma-morpholinopropyltriéthoxysilane.

35 Ces produits et leur procédé de préparation sont décrits par John L. SPEIER, I. Org. Chem., vol. 36, n° 21, 1971, page 3 120.

EXEMPLE 1

40 On introduit dans un réacteur 100 g (0,143 mole) d'un $\alpha\omega$ dihydroxypolydiméthylsiloxane ayant 3,8 % en poids de radicaux hydroxy. Ce polysiloxane a pour formule moyenne



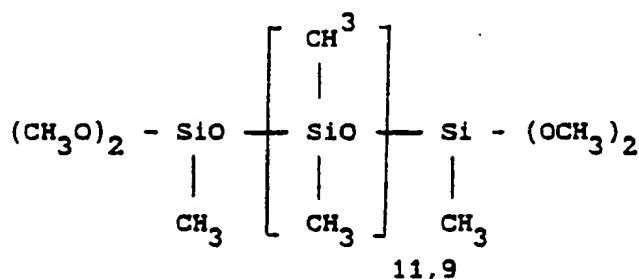
et un poids moléculaire de 696,6 g.

55 On introduit de l'azote anhydre dans ce réacteur et sous agitation on introduit, à la température ambiante (23°C) 75 g (0,55 mole) de méthyltriméthoxysilane et 0,23 g (5,5 millimole) de lithine de formule $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cette dernière étant en solution dans du méthanol (solution à 10 % en poids de lithine dans du méthanol).

Après 5 minutes de réaction on neutralise la lithine en ajoutant à la masse réactionnelle obtenue 3 g du

résidu réactionnel de phosphate de silyle présentant une teneur équivalente en acide phosphorique de 12.5 % et préparé selon l'exemple 2 du brevet français 2 410 004.

Après dévolatilisation de l'excès de méthyltriméthoxysilane et de l'alcool formé de la masse réactionnelle (sous $16 \times 133,32$ pascals) on constate en RMN¹H et RMN²⁹Si que l'huile obtenue a bien la structure



EXAMPLE 2

On opère selon l'exemple 1 ci-avant en introduisant dans le réacteur :

- 100 g (0.769 millimole) de α, ω dihydroxypolydiméthylsiloxane, de viscosité 130 000 mPa.s à 25 °C, contenant 770 ppm de groupement hydroxy.
- 5 g (36.7 millimole) de méthyltriméthoxysilane,
- 0.005 g (0.119 millimole) de LiOH.H₂O en solution dans le méthanol (à 10 %).

On laisse réagir 3 minutes à 25 ° C et ajoute 0,064 g de la solution neutralisante décrite à l'exemple 1.

La masse réactionnelle obtenue a une viscosité de 80 000 mPa.s à 25° C. Cette viscosité correspond à celle de l'huile fonctionnalisée diminuée par la présence du méthyltriméthoxysilane introduit en excès. On constate par RMN et IRTF qu'il ne reste plus de groupement silanol.

EXAMPLE 3

L'exemple 2 a été refait mais sans procéder à la neutralisation de la lithine à la fin de la réaction de fonctionnalisation. Le tableau ci-dessous montre l'évolution des viscosités dans le temps (exprimées en mPa.s et à 25 °C), après conservation des polydiméthylsiloxanes fonctionnalisées (chacune des masses réactionnelles ayant été dévolatilisée en fin de réaction) selon l'exemple 2 et selon l'exemple présent.

après conservation de	exemple 2 viscosité	exemple 3 viscosité
2 heures à 20 ° C	80 000	80 000
4 jours à 20 ° C	75 000	10 000
10 jours à 20 ° C	78 750	9 000
26 jours à 20 ° C	80 000	1 000

Ce tableau montre qu'il est nécessaire de neutraliser la lithine en fin de réaction de fonctionnalisation pour avoir un polydiorganopolysiloxane fonctionnalisé stable dans le temps.

EXAMPLE 4

On répète l'exemple 2 en remplaçant la lithine par 0,005 g de potasse (0,089 millimole) en solution à 10 % dans le méthanol.

La réaction semble être très rapide, mais lorsqu'on neutralise (avec le même phosphate de silyle que celui utilisé à l'exemple 2) au bout de 2 minutes de réaction, la viscosité de la masse réactionnelle n'est déjà plus que de 35 000 mPa.s. Lorsqu'on neutralise au bout de 30 minutes, la viscosité n'est plus que de 6 500 mPa.s.

- 5 Cet essai montre de façon assez inattendue que la lithine peut être utilisée facilement pour l'obtention de polymères fonctionnalisés stables alors que la potasse ne convient pas. Ce résultat est atteint d'autre part même en utilisant une quantité molaire de lithine plus importante que la quantité de potasse.

10 EXEMPLE 5

La tableau ci-après montre que la réaction de fonctionnalisation selon le procédé de la présente invention, en utilisant de la lithine selon les quantités indiquées comme catalyseur et en opérant avec le $\alpha \omega$ dihydroxypolydiméthylsiloxane selon l'exemple 2 ci-avant dans les conditions de cet exemple 2, permet

- 15 d'obtenir des polymères fonctionnalisés dans des temps très rapides (inférieures à 10 minutes) :
 - à température ambiante avec des alcoxysilanes assez réactifs tels que $\text{ViSi}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{MeViSi}(\text{OCH}_3)_2$
 - à des températures inférieures à 80°C avec des alcoxysilanes peu réactifs tels que $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et $\text{Si}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$.

alcoxysilane utilisé	g de LiOH, H_2O pour 1000 g de *	température	temps pour obtenir une fonctionnalisation complète
$\text{ViSi}(\text{OCH}_3)_3$	0,005	25°C	2 à 3 minutes
$\text{MeViSi}(\text{OCH}_3)_2$	0,005	25°C	2 à 3 minutes
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0,04	75°C	5 minutes
$\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$	0,04	65°C	5 minutes

* $\alpha \omega$ dihydroxypolydiméthylsiloxane selon l'exemple 2 ci-avant

35 EXEMPLE 6

L'exemple 2 a été reproduit en utilisant un $\alpha \omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane de viscosité 170 000 mPa.s et en neutralisant la lithine, non pas par un phosphate de silyle, mais par un des neutralisants suivants :

Neutralisant	Quantité utilisée pour 0,005 g de LiOH, H ₂ O	Viscosité initiales en mPa.s	Viscosité après 1 mois à 25°C en mPa.s
CH ₃ COOH	0,007 g	108 000	110 000
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{OC} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0,025 g	106 000	108 000
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \quad \text{Si} \quad \text{OC} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0,017 g	105 000	105 000

On constate que les huiles fonctionnalisées obtenues ont une viscosité stable.

EXEMPLE 7

On charge dans un appareil muni d'une forte agitation et à l'abri de l'humidité :

- 100 g d'un α ω - dihydroxypolydiméthylsiloxane de viscosité 20 000 mPa.s

- 5 g de vinyltriméthoxysilane

- 0,005 g de LiOH, H₂O en solution à 10 % dans du méthanol.

On laisse 5 mn à 28 °C et ajoute 0,064 g de la solution neutralisante décrite à l'exemple 1.

On ajoute ensuite :

- 3 g de (CH₃O)₃ Si(CH₂)₃ NH CH₂ CH₂ NH₂

- 0,05 g de dilaurate de dibutylétain

- 105 g d'un carbonate de calcium traité par l'acide stéarique de diamètre moyen 4 à 5 microns.

- 8 g de silice de combustion traitée à l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

Le produit obtenu est une pâte non coulante que l'on met dans des tubes fermés : certains tubes sont conservés à 25 °C, d'autres sont placés 10 jours à 70 °C (test de vieillissement accéléré). On dépose ensuite la pâte sous forme de plaques de 1 à 2 mm d'épaisseur sur un support non adhérent (téflon), laisse réticuler 7 jours à 25 °C sous 60 % d'humidité relative et mesure les propriétés.

	Tube conservé à 25 °C	Tube conservé 10 jours à 70 °C
Dureté Shore A	45	40
Module à 100 %	0,90 MPa*	0,85 MPa
Résistance à la rupture	1,2 MPa	1,1 MPa
Allongement à la rupture	225 %	240 %

* MPa : mégapascals

Par ailleurs, on constate que les élastomères obtenus par réticulation à l'humidité atmosphérique sur différents supports, présentent généralement sur ceux-ci une excellente adhérence.

La conservation en tube fermé à température ambiante ou même à 70 °C est bonne ; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des composés destinés à éliminer les dernières traces de silanols tels que les "scavengers" décrits dans les brevets n° EP 69 256, EP 104 179 et FR 2 543 562.

Le procédé de fonctionnalisation par la lithine est suffisamment efficace pour donner rapidement des huiles fonctionnalisées stables. Ces huiles peuvent facilement être utilisées pour préparer des compositions d'élastomères silicones monocomposantes réticulant par l'humidité atmosphérique stables en tube fermé.

5

Revendications

1. Procédé de préparation de diorganopolysiloxane linéaire comprenant au moins un groupement alcoxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de chaîne, caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins un diorganopolysiloxane linéaire, comprenant un groupement hydroxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de chaîne, avec au moins un polyalcoxysilane de formule :



en présence d'une quantité catalytiquement efficace de lithine,

- où a est 0, ou 1, ou 2

15 - où c est 0, ou 1, ou 2

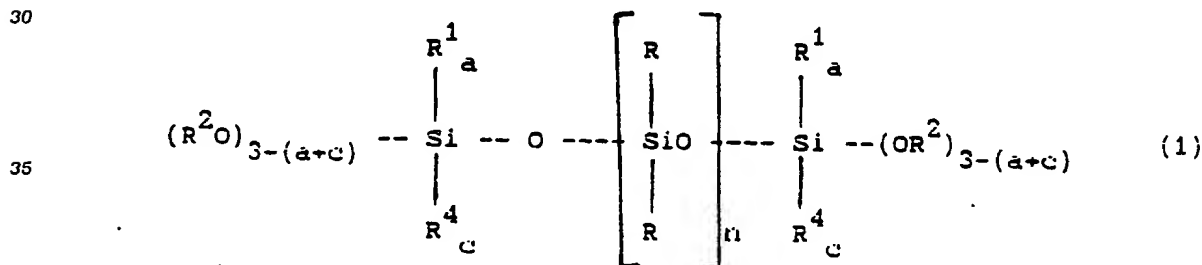
- où a + c est 0, ou 1 ou 2

- où R¹ représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique, pouvant comporter une fonction époxy, amine primaire, secondaire, tertiaire, mercapto.

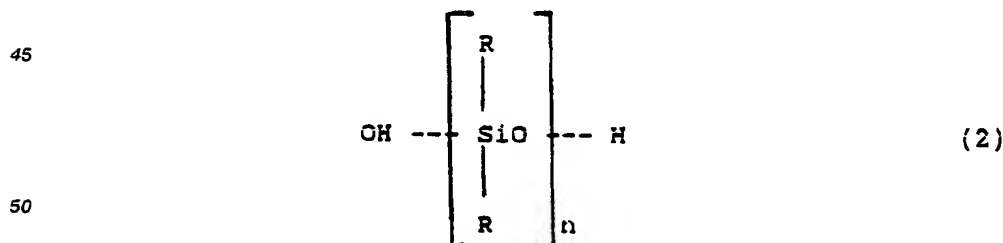
20 - où R² représente un radical organique aliphatique ayant de 1 à 8 atomes de carbone choisi notamment entre les radicaux alkyle, les radicaux alkyléther, les radicaux alkylester, les radicaux alkylcétone, les radicaux alkylcyano et les radicaux aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone, étant entendu que les groupements alcoxy du silane de formule (3) peuvent avoir chacun une signification différente pour R² ou la même signification,

25 - où R⁴ représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non, aliphatique, cyclanique ou aromatique, R⁴ pouvant être identique à R¹.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diorganopolysiloxane linéaire comprenant au moins un groupement alcoxy à chaque extrémité de chaîne a pour formule



40 et en ce que le diorganopolysiloxane linéaire comprenant un groupement hydroxy à chaque extrémité de sa chaîne a pour formule



- où R¹ et R² ont la même signification que celle donnée dans la revendication 1,

55 - où les radicaux R, identiques ou différents représentent des radicaux monovalents hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitués par des atomes d'halogènes ou des groupes cyano,

- où a est 0, ou 1, ou 2,

- où $c = 0$, ou 1, ou 2,
- où $a + c = 0$, ou 1 ou 2,
- où n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (1) et (2) une viscosité de 25 à 1'000 000 mPa.s à 25 °C.

5 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le radical R dans les formules (1) et (2) est choisi de préférence parmi les radicaux méthyle, phényle, vinyle et trifluoropropyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyalcoxy-silane de formule (3) est choisi de préférence parmi le méthyltriméthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le tétraéthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le méthylvinyltriméthoxysilane.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la lithine est utilisée en solution dans un alcool.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction de fonctionnalisation entre le produit de formule (2) et le produit de formule (3) est terminée en moins de 10 minutes.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction de fonctionnalisation entre le produit de formule (2) et le produit de formule (3) a lieu à la température ambiante.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction de fonctionnalisation entre le produit de formule (2) et le produit de formule (3) on neutralise la lithine.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la lithine est neutralisée par du phosphate de silyle.

25 10. Utilisation du produit obtenu selon les revendications 8 ou 9 pour la préparation de compositions polysiloxanes mono-composantes stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomère en présence d'humidité.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 42 0424

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DE-A-3 727 565 (GENERAL ELECTRIC CO.) * en entier *; & FR - A - 26 04 713 (Cat. D) ---	1-10	C 08 G 77/38 C 08 K 5/54 C 08 L 83/04
D,A	US-A-4 111 890 (J. C. GETSON et al.) * en entier *	1-9	
X	---	10	
A	FR-A-2 550 540 (GENERAL ELECTRIC CO.) * page 1, formule 1; page 8, lignes 17,18 *; & GB - A - 21 44 758 (Cat. D) ---	1-9	
D,A	FR-A-1 495 011 (MIDLAND SILICONES) * page 1, colonne 1, paragraphes 1,2; exemples *	1-9	
A	EP-A-0 069 256 (GENERAL ELECTRIC CO.) * exemples 1,2 *	1-9	
X	---	10	
A	FR-A-2 540 128 (RHONE-POULENC) * page 8, formule 1; exemple 1 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
X	US-A-4 467 063 (T.P. LOCKHART) * abrégé; exemple 1 *	10	C 07 F 7/00 C 08 G 77/00 C 08 K 5/00 C 08 L 83/00
D,A	FR-A-2 410 004 (GENERAL ELECTRIC CO.) * page 1, lignes 1-5; page 10, formules; exemples * -----	1,9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 25-01-1990	Examineur HOEPFNER W.W.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)